

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 068 311  
A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82105282.6

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 01 G 49/00, C 09 C 1/40**

(22) Anmeldetag: 16.06.82

(30) Priorität: 24.06.81 DE 3124746

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83  
Patentblatt 83/1

(72) Erfinder: **Ostertag, Werner, Dr., Oberer-Bergel-Weg 2,  
D-6718 Gruenstadt (DE)  
Erfinder: Bittler, Knut, Dr., Kardinal-Wendel-Strasse 54,  
D-6720 Speyer (DE)  
Erfinder: Bock, Gustav, Dr., Waldstrasse 16,  
D-6730 Neustadt (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

(54) **Plättchenförmige Pigmente auf Basis von Eisenoxyd, deren Herstellung und Verwendung.**

(57) Plättchenförmige Pigmente der Formel  $Al_xFe_{2-x}O_3$ , in der x einen Wert von 0,02 bis 0,5 hat.

Die Pigmente werden durch hydrothermale Behandlung von Eisen(III)-hydroxid bzw. -oxidhydrat in wäßriger Suspension in Gegenwart von Alkalicarbonat und/oder -hydroxid sowie gelöstem Alkalialuminat bei Temperaturen oberhalb 170 °C hergestellt. Sie können zur Einfärbung von Beschichtungen, Gläsern und Kunststoffen verwendet werden.

**EP 0 068 311 A1**

Plättchenförmige Pigmente der Formel  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ , deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft anorganische plättchenförmige Pigmente, die in die Klasse der anorganischen Effektpigmente einzureihen sind. Mit den Spiegelflächen der einzelnen, im Bindemittel orientierten Pigmentkörner lassen sich hoher Glanz und metallic-artige Effekte in Lacken, Kunststoffen und Glas erzeugen.

Beschichtungen mit Metallic-Effekten nehmen an Beliebtheit, z.B. bei Autolackierungen, ständig zu. Solche Farblacke wurden bisher durch Kombination von plättchenförmigen Aluminiumpigmenten mit einem oder mehreren transparenten Farbpigmenten erzeugt. Infolge der mangelnden Korrosionsbeständigkeit der Aluminiumplättchen können solche Lacke aber leicht erblinden. Ein weiterer Nachteil bei der Herstellung solcher Lacke ist auf die verschiedenen Dispergiergeschwindigkeiten der einzelnen Pigmente zurückzuführen, sowie auf die Tatsache, daß die Aluminiumplättchen durch die bei der Dispergierung auftretenden Scherkräfte leicht verformt werden.

Es besteht daher ein erhebliches Interesse, zur Erzielung von Metallic-Effekten in Beschichtungen ein Pigment bereitzustellen, das sowohl die Funktion der Aluminiumpigmente als auch der transparenten Pigmente übernehmen kann.

Solche Pigmente anorganischer Natur sind in Gestalt von plättchenförmigem Hämatit seit langem bekannt. Er kommt in der Natur als sogenannter "Eisenglimmer" vor und wird vor allem als Korrosionsschutzpigment eingesetzt. Es ist aber auch bekannt, glimmerartige  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente synthetisch herzustellen, wobei Eisenhydroxid oder Eisen-

Ki/P

- oxidhydrat bei Temperaturen oberhalb von 100°C einer hydrothermalen Behandlung unterzogen und in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergeführt wird (vgl. FR-PS 638 200, DE-PSen 541 768, 658 020, DE-OS 20 56 042, GB-OS 20 28 784 und
- 5 DE-OS 30 19 404). Je nach den gewählten Verfahrensbedingungen fallen die so hergestellten synthetischen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pigmentkörner in unterschiedlicher Form und Größe und somit auch in unterschiedlichen Farbtönen an, die von rotgelb, rot bis zu violett reichen.
- 10 In der EP-A-00 14 382 sind schließlich plättchenförmige Eisenoxidpigmente und deren Herstellungsverfahren beschrieben, die 0,1 bis 12 Gew.% mindestens eines der Oxide der Elemente der IV, V. und/oder VI. Haupt- und/oder der
- 15 II. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Auch diese Pigmente werden in einem Hydrothermalverfahren hergestellt, wobei neben Eisenoxidteilchen in dem Umsetzungsgemisch auch Verbindungen der genannten Elemente zugegen sind. Durch die Gegenwart dieser Element-
- 20 verbindungen soll es gelingen, das Schichtdickenwachstum und das Wachstum in der Plättchenebene getrennt zu steuern. So wird letzteres vor allem durch den pH-Wert der Suspension bestimmt, während das Dickenwachstum durch die genannten Elemente bzw. Elementverbindungen beeinflusst
- 25 wird.
- Der Farbton von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pigmenten wird, entsprechend den bekannten Gesetzmäßigkeiten der Physik, von der Korngröße der Pigmentkörner bestimmt. Wegen der Anisotropie
- 30 plättchenförmiger Teilchen spielt bei orientiert auf eine Oberfläche aufgetragenen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pigmenten bezüglich des Farbtönen die Dicke aber auch der Durchmesser der Plättchen die bestimmende Rolle, während für die optischen Effekte, soweit sie sich von der Reflexion des Lichtes an
- 35 den Spiegelflächen herleiten, unter den geometrischen

Faktoren vornehmlich der Durchmesser der Plättchen und die Perfektion der Spiegelebenen maßgebend sind.

5 Während bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von plättchenförmigen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmenten hauptsächlich auf die Variation des Farbtones Wert gelegt worden ist und die zufällig anfallenden, optischen Effekte mehr oder weniger als mitbestimmt betrachtet und hingenommen worden sind, zeigt sich doch ein erhebliches Interesse an Pigmenten, 10 die sowohl hinsichtlich ihres Farbtones, gezielt einstellbar sind, als auch gleichzeitig in ihren optischen Effekten durch Veränderung ihrer Plättchendurchmesser variiert werden können.

15 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, plättchenförmige  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente bereitzustellen, bei denen Farbtöne und optische Effekte gezielt eingestellt werden können, oder in anderen Worten, Pigmente, die in gewissen Grenzen unabhängig von Plättchendicke und Plättchen- 20 durchmesser einen bestimmten Farbton neben einem bestimmten optischen Effekt aufweisen.

25 Diese Aufgabe wird durch plättchenförmige Pigmente der Formel  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ , in der x einen Wert von 0,02 bis 0,5 hat, gelöst.

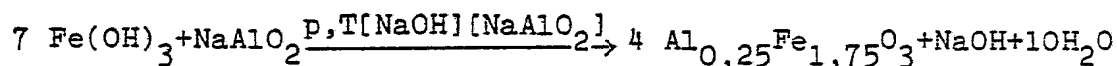
Die plättchenförmigen Pigmente der Formel  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  sind neu und kommen weder, im Gegensatz zu plättchenförmigem Hämatit, in der Natur vor, noch sind sie bisher auf synthe- 30 tischem Wege dargestellt worden.

Die Herstellung der neuen Pigmente erfolgt auf hydrothermalelem Wege durch Umwandlung von aus Eisen(III)-hydroxid oder Eisen(III)-oxidhydrat bestehenden wäßrigen Suspensionen in Gegenwart von Hydroxiden und/oder Carbonaten der 35

Alkalimetalle, insbesondere des Natriums und/oder Kaliums, und von Natrium- und/oder Kaliumaluminat.

Es ist überraschend, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine vollständige Umwandlung der hydroxidischen Eisenverbindungen in oxidische Verbindungen gelingt, obwohl es bekannt war (vgl. DE-PS 658 020), daß bei der hydrothermalen Behandlung von Eisenhydroxid dieses nur unvollständig oder sogar überhaupt nicht in das Oxid umgewandelt wird, wenn in dem Reaktionsmedium Spuren von Aluminiumhydroxid zugegen sind und das Reaktionsmedium sonst keine, die Kristalltracht beeinflussenden Substanzen erhält.

Die Umsetzung kann am Beispiel von  $\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_3$  gemäß folgender Bilanzgleichung wiedergegeben werden:



Bei der Synthese werden Aluminat, bzw. solche Aluminiumverbindungen, die sich unter Synthesebedingungen in Aluminat überführen lassen, z.B. insbesondere  $\text{Al(OH)}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in einem deutlichen Überschuß, bezogen auf den jeweils gewünschten Al-Gehalt des Reaktionsproduktes zusammen mit dem Eisenhydroxid bzw. Oxidhydrat vorgelegt.

Das Atomverhältnis Al:Fe, in den einzusetzenden Reaktanden, d.h. Aluminat : Eisenverbindung, muß größer sein als das jeweils gewünschte Al-Fe-Atomverhältnis in dem herzustellenden  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigment, wobei mit zunehmendem Alkaligehalt der Suspension der Aluminatanteil zur Erzielung identischer x-Werte gesteigert werden muß. Allgemein kann gesagt werden, daß je g-Atom Fe in der Suspension mindestens 0,2 Mole Aluminat zugegen sein müssen. Eine obere Grenze von 5 Molen Aluminat pro g-Atom Eisen wird im

allgemeinen (hoher x-Wert, hoher Alkaligehalt) jedoch nicht überschritten. Durch Erhöhung der Konzentration des gelösten Aluminats in der Suspension nimmt der Durchmesser der Plättchen in der Plättchenebene zu, während die  
5 Dicke der Plättchen abnimmt.

Bei der technischen Herstellung der plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Produkte wird so vorgegangen, daß eine wäßrige Suspension der Einsatzstoffe hergestellt wird und diese  
10 dann in einem Rührautoklaven oder Rohrreaktor erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Pigment von der Alkali- und Aluminat-haltigen wäßrigen Lösung abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls schonend gemahlen. Beim Abkühlen oder Verdünnen stark aluminathal-  
15 tiger abreagierter Suspensionen kann es vorkommen, daß Aluminiumhydroxid bzw. Oxidhydrat auf den Plättchen ausfällt. Durch Waschen mit heißer Natronlauge läßt sich aber das den Kristallen oberflächlich anhaftende Aluminiumoxidhydrat bzw. -hydroxid leicht entfernen. Bei den meisten  
20 Anwendungsbereichen ist die Entfernung des Aluminiumoxidhydrats aber gar nicht nötig.

Als Einsatzstoffe für die Herstellung der plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmenten kommen die Hydroxide von Eisen und  
25 Aluminium wie auch die Oxidhydrate der genannten Elemente in Frage. Im Falle von Eisen ist der Einsatz von Eisenoxidhydrat sogar dem von Eisenhydroxid vorzuziehen, da das pigmentartige  $\text{FeOOH}$  wesentlich definierter vorliegt und sich in der technischen Handhabung wesentlich günstiger ver-  
30 hält als das gelartige  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Auch kann  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  meist nicht sehr gut und vollständig salzfrei gewaschen werden, wobei allerdings anzumerken ist, daß das dem Eisenhydroxid anhaftende Salz den oben geschilderten Reaktionsablauf bzw. die Ausbildung plättchenförmigen Produktes nicht beeinträch-  
35 tigt, sondern zumeist nur bei einer Kreisfahrweise der

Lösung stört. Als Eisenoxidhydrat-Einsatzstoff haben sich alle bekannten kristallographischen Modifikationen ( $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH etc.) bewährt.

- 5 Was den Al-haltigen Einsatzstoff anbetrifft, so lassen sich außer Alkalialuminat Aluminiumhydroxid und die bekannten Aluminiumoxidhydrate Böhmit und Bayerit und lösliche Aluminiumsalze einsetzen. Auch Aluminiumoxid kann eingesetzt werden, da es, wie aus dem Bayer-Aufschluß bekannt, bei hydrothermalen Bedingungen in Gegenwart von Alkali in Aluminat übergeführt wird.

- 15 Der wäßrigen Suspension von Eisen- und Aluminiumhydroxid oder -oxidhydrat wird Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat zugesetzt. Die Normalität der Lösung an diesen Verbindungen kann zwischen 0,02 - 15 n liegen. Von höheren Normalitäten ist aus Korrosionsgründen abzusehen. Als Alkalihydroxid oder -carbonat kommen aus Kostengründen in erster Linie NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Frage. Setzt man anstelle von Alkalialuminat Aluminiumverbindungen ein, die durch das Alkali in Aluminat unter den Reaktionsbedingungen übergeführt werden, so ist die hierfür benötigte Alkalimenge zusätzlich in Betracht zu ziehen.

- 25 Ein weiterer wichtiger Verfahrensparameter bei der Herstellung von plättchenförmigen Al<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>-Pigmenten ist die Temperatur, da es für jede Suspension von Ausgangsstoffen bestimmter Zusammensetzung bei vorgegebener Zeit eine Minimaltemperatur gibt, unterhalb der die Hydroxide bzw. Oxidhydrate nicht mehr zu Oxiden entwässern. Diese Minimalreaktionstemperatur wird für die jeweiligen Gegebenheiten am besten experimentell ermittelt. Sie liegt, wie eine ganze Reihe von Versuchen zeigte, stets über 170°C. Die Höhe der Mindesttemperatur wird durch viele Einflüsse beeinflusst. So bewirkt beispielsweise eine Erhöhung der

NaOH- und Aluminat-Konzentration eine Anhebung der Minimalreaktionstemperatur. Zweckmäßigerweise wählt man die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 250 - 360°C, da dieser Temperaturbereich gewährleistet, daß die Reaktion mit  
5 einer technisch sinnvollen Geschwindigkeit, d.h. in weniger als z.B. einer Stunde abläuft.

Wird die Verweilzeit der zur Reaktion gebrachten Suspension erhöht, so läßt sich die Reaktionstemperatur absenken. So  
10 kann am Beispiel einer bestimmten Suspension von Ausgangsmaterialien gezeigt werden, daß Reaktionstemperaturen von 310°C bzw. 300, 285, 275, 270 und 260°C Verweilzeiten von 1 min bzw. 10 min, 2 h, 10 h, 20 h und 40 h entsprechen.

Außer Temperatur und Verweilzeit spielt auch die Feststoffkonzentration (Konzentration an Eisenverbindungen) der Suspension der Ausgangsmaterialien noch eine, wenn auch untergeordnetere Rolle. Im allgemeinen wird die Konzentration der eingesetzten Stoffe so gewählt, daß die Suspension einen Feststoffanteil von 1 - 20 Gew.%, zweckmäßigerweise zwischen 1 und 10 Gew.% aufweist. Im Bereich  
20 zwischen 1 und 10 Gew.% liegen die Fließeigenschaften der Suspension der Einsatzstoffe so, daß die Suspension sich ohne Schwierigkeiten technisch handhaben läßt.

Der äußere Habitus der plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmente ist sehr unterschiedlich. Die einzelnen Pigmentplättchen können schuppig, d.h. ohne regelmäßige Gestalt, als sechseckige Plättchen oder tafelförmig anfallen. Stets  
25 sind sie durch ein hohes Durchmesser-zu-Dicken-Verhältnis und durch im Rasterelektronenmikroskop deutlich erkennbare Spiegelflächen gekennzeichnet.

Die erfindungsgemäßen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmente finden in  
35 Lackierungen, Beschichtungen und Kunststoffefärbungen



Verwendung, so z.B. bei der Pigmentierung von Automobil-  
lacken mit Metallic-Effekt von Kunststoff-Spritzgußteilen  
oder in Polyethylenfolien. Sie können auch als Dekorpig-  
mente in Kunststoffen und Glas eingesetzt werden, sowie in  
5 Anstrichfarben und als Korrosionsschutzpigment Verwendung  
finden.

#### Beispiel 1

- 10 Eine gut gerührte Mischung aus 7,5 g  $\alpha$ -FeOOH, 12 g Natrium-  
aluminat, 3 g NaOH und 150 g Wasser wird in einen 300 ml  
fassenden Autoklaven gegeben und unter Rühren innerhalb  
von 15 Minuten auf 320°C gebracht. Nach 20 Minuten, wäh-  
renddessen weiter gerührt wird, wird abgekühlt. Das feste  
15 Produkt wird von der alkalischen Lösung abgetrennt und  
mit heißem Wasser gewaschen, bis das Wasser alkalifrei ist.  
Anschließend wird das Produkt im Trockenschrank bei 110°C  
getrocknet und in einer Labormühle gemahlen.
- 20 Das erhaltene Pigment hat rotviolette Farbe und besteht  
aus plättchenförmigen Kristallen, die, wie das Raster-  
elektronenmikroskop zeigt, einen mittleren Flächendurch-  
messer von 9,  $\mu$  aufweisen und eine mittlere Dicke von  
0,3  $\mu$  haben. Die naßchemische Analyse ergibt einen Alumi-  
25 niumgehalt von 1,5 Gew.% und einen Eisengehalt von  
68,0 Gew.%. Darüber hinaus befinden sich keine nennens-  
werten stofflichen Verunreinigungen im Pigment. Eine Nach-  
behandlung des gewaschenen Pigmentes mit 3 n Natronlauge  
bei 300°C für 30 min zur Ablösung evtl. anhaftenden Alu-  
30 miniumhydroxids oder -oxids ergibt keine Erniedrigung des  
Aluminiumgehaltes, so daß gefolgert werden darf, daß  
Aluminium- und Eisenoxid als einheitliche Mischphase vom  
Typ  $\text{Al}_{0,08}\text{Fe}_{1,92}\text{O}_3$  vorliegen. Die Röntgenaufnahme kann  
einheitlich indiziert werden (Korundstruktur).

Das Pigment wird mit einem Alkyl-/Melaminharz (DIN-Entwurf 53 238) auf einer Teller ausreibemaschine angerieben und die Dispersion anschließend auf einer Unterlage abgerakelt, wobei ein pigmentierter Lackfilm mit deutlichem Metallic-Effekt erhalten wird.

Auffallend ist die Helligkeit und der hohe Glanz der pigmentierten Beschichtung. Mit einem käuflichen Farbmeßgerät (Hunterlab) werden folgende Werte an dem mit 10 Gew.%  $\text{Al}_{0,08}\text{Fe}_{1,92}\text{O}_3$ -pigmentierten, 100  $\mu$  dicken Lackfilm nach dem CIELAB Farbsystem gemessen: Helligkeit  $L^* = 32,0$ , Buntheit  $C_{ab}^* = 19,9$ , Farbwinkel  $H^\circ = 33,6$ . Wird die Plättchenstruktur des Pigmentes durch 70-stündiges scharfes Mahlen in einer Kugelmühle zerstört, so zeigen die entsprechenden Lackfilme einen dunkleren Farbton und den Verlust des Glanzes. Entsprechende Messungen mit dem Farbmeßgerät an gemahlenem Produkt ergibt den Helligkeitswerte  $L^* = 26,2$ . Buntheit  $C_{ab}^* = 38,7$ , Farbwinkel  $H^\circ = 42,8$ .

## Beispiel 2

15 g  $\alpha$ -FeOOH, 8 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 8,4 g KOH und 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden in einen 300 ml fassenden Rührautoklaven gefüllt und nach einer Aufheizzeit von 15 Minuten 14 Minuten lang bei  $300^\circ\text{C}$  belassen. Danach wird abgekühlt, das Produkt wird dem Autoklaven entnommen, mit 150 ml heißer, 1 n NaOH 30 Minuten lang behandelt, anschließend alkalifrei gewaschen, filtriert, getrocknet und in einer Labormühle gemahlen. Das erhaltene Pigment zeigt einen rotgelben Farbton und starken Glanz. Wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, beträgt der mittlere Durchmesser in der Ebene  $2\mu$  und die mittlere Dicke der Plättchen  $0,1\mu$ . Die chemische Analyse ergibt Werte, die der Formel  $\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$  entsprechen (Fe-Gehalt 66,9 Gew.%, Al-Gehalt 2,9 Gew.%). Röntgenographisch ist das Produkt hexagonal indizierbar

und weist stark ausgeprägte Orientierungseffekte bei den Linienintensitäten auf.

Ein 100,0  $\mu$  starker, mit 10 Gew.% Pigment pigmentierter, auf einer Unterlage abgeraktelter Lackfilm zeigt die folgenden farbmétrischen Werte  $L^* = 42,5$ , Buntheit  $C_{ab}^* = 28,0$ , Farbwinkel  $H^\circ = 45,5$ . Wird das Pigment 70 Stunden lang in einer Laborkugelmühle gemahlen, dann ergibt ein entsprechend hergestellter Lackfilm die farbmétrischen Werte  $L^* = 32,9$ ,  $C_{ab} = 45,8$ ,  $H^\circ = 52,1$ .

Wird das nach Beispiel 2 hergestellte Pigment auf an sich bekannte Weise in eine Weiß-PVC-Mischung eindispersiert, so lassen sich aus dieser Mischung hellbraune glänzende Folien und Beschichtungen herstellen.

#### Beispiele 3 bis 15

Weiter, analog Beispiel 1 durchgeführte Beispiele sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

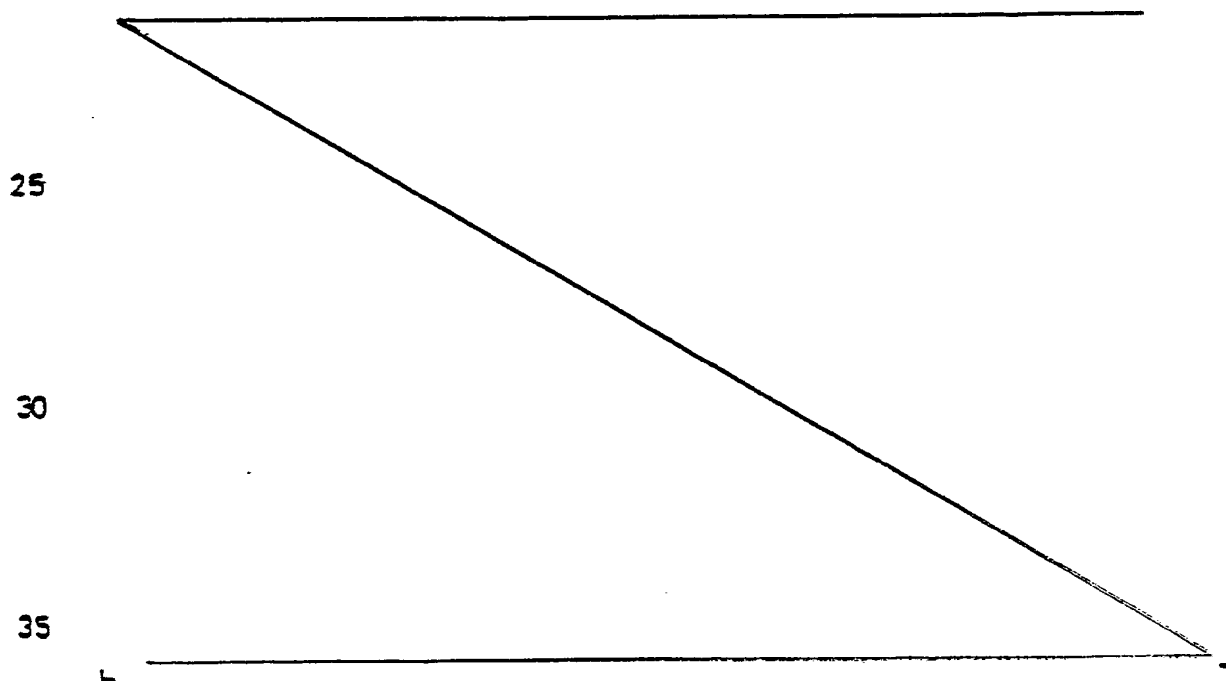


Tabelle 1: Herstellung von plättchenförmigem  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigment mit verschiedenen Farbtönen

| Beispiel | FeOOH  | E i n w a g e            |               | Reaktions-<br>Zeit<br>(min) | Temperatur<br>(°C) | Produkt-<br>Zusammensetzung | Geometrie d.<br>Plättchen                    |     | Farbwerte |                  | Farbe<br>H°<br>visuell      |
|----------|--------|--------------------------|---------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--|-----|-----------|------------------|-----------------------------|
|          |        | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | $\text{NaOH}$ |                             |                    |                             | $\phi$                                       | d   | L*        | C* <sub>ab</sub> |                             |
| a) 3     | 15 g   | 10 g                     | 6 g           | 150 g                       | 40                 | 330                         | $\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$   | 2,5 | 0,1       | 46,1             | 34,2 51,9 kupfer-<br>farben |
| 4        | 15 g   | 10 g                     | 8 g           | 150 g                       | 40                 | 330                         | $\text{Al}_{0,13}\text{Fe}_{1,87}\text{O}_3$ | 4   | 0,2       | 38,4             | 27,1 40,9 rotgelb           |
| 5        | 15 g   | 10 g                     | 10 g          | 150 g                       | 40                 | 330                         | $\text{Al}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_3$ | 7   | 0,3       | 33,5             | 22,3 32,4 rot               |
| 6        | 15 g   | 10 g                     | 12 g          | 150 g                       | 40                 | 330                         | $\text{Al}_{0,08}\text{Fe}_{1,92}\text{O}_3$ | 10  | 0,4       | 32,7             | 17,4 22,1 violett           |
| b) 7     | 9,24 g | 2 g                      | 6 g           | 150 g                       | 15                 | 330                         | $\text{Al}_{0,02}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_3$ | 7   | 0,5       | 32,4             | 15,5 25,5 violett           |
| 8        | 9,24 g | 4 g                      | 6 g           | 150 g                       | 15                 | 330                         | $\text{Al}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_3$ | 9   | 0,3       | 41,0             | 25,1 38,9 rotvio-<br>lett   |
| 9        | 9,24 g | 6 g                      | 6 g           | 150 g                       | 15                 | 330                         | $\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{1,88}\text{O}_3$ | 10  | 0,2       | 46,3             | 31,9 45,6 gelbrot           |
| 10       | 9,24 g | 8 g                      | 6 g           | 150 g                       | 15                 | 330                         | $\text{Al}_{0,16}\text{Fe}_{1,84}\text{O}_3$ | 12  | 0,2       | 47,9             | 34,1 50,3 kupfer-<br>farben |

Tabelle 2: Herstellung von plättchenförmigem  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigment mit ähnlichem Farbton

|       |      |      |      |       |    |     |  |     |      |      |                             |
|-------|------|------|------|-------|----|-----|--|-----|------|------|-----------------------------|
| a) 11 | 15 g | 5 g  | 3 g  | 150 g | 40 | 330 | $\text{Al}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_3$ | 1,5 | 0,1  | 42,1 | 32,5 47,0 kupfer-<br>farben |
| 12    | 15 g | 20 g | 12 g | 150 g | 40 | 330 | $\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{1,80}\text{O}_3$ | 6   | 0,2  | 43,5 | 32,0 50,6 kupfer-<br>farben |
| 13    | 15 g | 40 g | 24 g | 150 g | 40 | 330 | $\text{Al}_{0,22}\text{Fe}_{1,78}\text{O}_3$ | 10  | 0,2  | 44,2 | 35,8 49,6 kupfer-<br>farben |
| b) 14 | 15 g | 10 g | 8 g  | 150 g | 40 | 330 | $\text{Al}_{0,13}\text{Fe}_{1,87}\text{O}_4$ | 4   | 0,2  | 38,4 | 27,1 40,9 rotgelb           |
| 15    | 15 g | 8 g  | 6 g  | 150 g | 40 | 330 | $\text{Al}_{0,14}\text{Fe}_{1,86}\text{O}_3$ | 7   | 0,35 | 38,1 | 26,5 40,6 rotgelb           |

Wie Tabelle 1 a zeigt, gelingt es, allein durch Variation der Konzentration der Alkalilauge in der eingesetzten Suspension Produkte zu erzeugen, die sich stofflich, in ihrer Teilchengröße und vor allem hinsichtlich ihres Farbtons erheblich voneinander unterscheiden. Der Farbton reicht von kupferfarben bis violett. Tabelle 1 b zeigt, daß durch Variation der Menge des eingesetzten Aluminiumhydroxids bei sonst konstanten Bedingungen ebenfalls  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmente entstehen, die sich erheblich hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung ihrer Teilchenform und ihres Farbtons voneinander unterscheiden. Auch hier reicht die Spannbreite des Farbtons von kupferfarben bis violett.

Neben den sehr unterschiedlichen Farbtönen zeigen alle Produkte relativ hohe Helligkeitswerte, wie dies für plättchenförmige Pigmente charakteristisch ist. Visuell äußert sich dies in hervorragendem Glanzverhalten und rechtfertigt die Klassifizierung der Pigmente als Effektpigmente.

In Tabelle 2 ist aufgezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur plättchenförmige  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmente mit sehr unterschiedlichem Farbton, sondern auch Pigmente mit einem im wesentlichen gleichen Farbton, aber mit unterschiedlichen Plättchengeometrien, vor allem mit unterschiedlichen Plättchendurchmessern gezielt hergestellt werden können. In dieser Tabelle ist besonders auf die kupferfarbenen und gelbroten Produkte, welche wegen ihrer größeren Eignung zum Überfärben mit organischen Farbstoffen in Lacken technisch besonders interessieren, eingegangen. Die Ergebnisse zeigen, daß  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmente mit ähnlichem Farbton, aber sehr unterschiedlichen Plättchendurchmessern durch gleichzeitige Variation der

"  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Konzentration und der NaOH-Konzentration bei den  
Einsatzstoffen hergestellt werden können.

5

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Plättchenförmige Pigmente der Formel  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ , in  
der x einen Wert von 0,02 bis 0,5 hat.
- 5 2. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Eisen(III)-hydroxid bzw. -oxidhydrat enthaltende wäßrige Suspension in Gegenwart von Alkalihydroxid und/oder -carbonat sowie gelöstem Alkalialuminat bei  
10 Temperaturen oberhalb von 170°C einer hydrothermalen Behandlung unterzieht, mit der Maßgabe, daß je g-Atom Eisen in der Suspension mindestens 0,2 Mol gelöstes Aluminat vorliegen und anschließend das erhaltene Pigment von der Reaktionslösung abtrennt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2., dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension in bezug auf die Alkalihydroxide und/oder -carbonate eine Normalität von 0,02-15 aufweist.
- 20 4. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 250 - 360°C beträgt.
- 25 5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension je g-Atom Eisen bis zu 5 Mole gelöstes Alkalialuminat enthält.
- 30 6. Verwendung der Pigmente nach Ansprüchen 1 bis 5 für die Einfärbung von dekorativen oder korrosionsschützenden Beschichtungen, Gläsern und Kunststoffen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

00683  
Nummer der Anmel.

EP 82 10 5282

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)   |
|---|--|---|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch                         |   |
| A   | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85,<br>Nr.2, 12. Juli 1976, Seite 103,<br>Zusammenfassung Nr.7328b,<br>Columbus, Ohio (US)<br>M. HURUKAWA et al.: "Preparation<br>of pigments by a coprecipitation<br>method. I. Coprecipitation of alu-<br>minum compounds with iron(III)<br>compounds by sodium hydroxide"<br>&Shikizai Kyokaishi 1976, 49(1),<br>15-21 * Zusammenfassung * |   | C 01 G 49/00<br>C 09 C 1/40   |
|   |  |   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)   |
|   |  |   | C 01 G 49/00<br>C 09 C 1/40<br>C 09 C 1/00  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.  |  |   |   |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |  | Abschlußdatum der Recherche<br>17-09-1982 | Prüfer<br>VAN BELLINGEN I.  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN  |  |   | E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder<br>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze |  |   | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein-<br>stimmendes Dokument  |